

JAPANESE KOKAI PATENT (A), HEI 7-115901

Disclosure Date : May 9, 1995

Int. Class. :

I. D. Code

A 23 D 9/007

A 23 L 1/30

2/52

A 23 D 9/00

514

516

A 23 L 2/00

A

TITLE OF INVENTION : Emulsified Composition Containing High Concentration
of Docosahexenoic Acid, and Beverage containing such
composition

APPLICATION NO. AND DATE : HEI 5-291458, October 28, 1993

INVENTORS : I. Yazawa and T. Nakamura

APPLICANTS : Fuji Beverage K.K. [593212231]
Kanagawa-Ken, Japan
Kanagawa Kagaku Kenkyu Sho K.K. [392030380]
Tokyo, Japan
Hasegawa Koryo K.K. [00214537]
Tokyo, Japan

AGENTS : H. Odajima, et al.

NUMBER OF CLAIMS : 2

REQUEST FOR EXAMINATION : None

Abstract

[Constitution] To prepare an oil-emulsified composition containing high concentration of DHA and its beverage, by emulsifying the oil containing high concentration of DHA, together with sucrose diacetate hexaisobutyrate, polyglycerin aliphatic acid esters having HLB of higher than 10, and polyvalent alcohols having a water content of less than 50%.

[Effect] An emulsified composition containing high concentration of DHA and a beverage which is stable, free of fishy odor and unpleasant flavor and odor, and is useful as a health food, can be obtained.

Claims

[Claim 1] An emulsified composition containing high concentration of docosahexenoic acid ("high DHA emulsified composition", hereinafter), comprising (1) an oil that contains a high concentration of DHA ("high DHA oil", hereinafter), (2) sucrose diacetate hexaisobutyrate (SAIB), (3) polyglycerin aliphatic acid esters having a HLB of 10 or higher, and (4) polyvalent alcohols having water content of less than 50%.

[Claim 2] A beverage, as characterized by adding high DHA emulsified composition comprising (1) high DHA oil, (2) sucrose diacetate hexaisobutyrate (SAIB), (3) polyglycerin aliphatic acid esters having a HLB of 10 or higher, and (4) polyvalent alcohols having water content of 50% or lower.

Comprehensive explanation of invention

[0001]

[Field of commercial utility]

This invention relates to an emulsified composition which contains DHA, is stable for a long period of time, and has very little unpleasant flavor or odor, and also to the beverage that is added with such emulsified composition. More particularly, this invention relates to a high DHA emulsified composition comprising (1) high DHA oil, (2) sucrose diacetate hexaisobutyrate (SAIB), (3) polyglycerin aliphatic acid esters having a HLB of 10 or higher, and (4) polyvalent alcohols having a water content of 50% or lower, and also to a beverage that has been added with such emulsified composition.

[0002]

[Prior art]

DHA is a highly unsaturated aliphatic acid which exists in fish oil, together with eicosapentanoic acid (EPA). DHA and EPA are called ω -3 aliphatic acids where the double bond starts at the third carbon atom from the methyl group (neutral terminal) of the aliphatic acid. Beside these, ω -6 and ω -9 aliphatic acids exist also in nature. Due to its physiological function, ω -3 aliphatic acids have been investigated extensively. ω -Aliphatic acids have physiological functions such as abilities to lower cholesterol level, prevent thrombosis, and to suppress cancer. And, recent studies have revealed that DHA has other physiological functions such as improvement of memory, improvement of learning ability, and enhancement of brain development in infants, which are not available with other ω -3 aliphatic acids. It was discovered that the fats in the eye socket (which was discarded in the past) in the head of bonito and tuna contained 30 - 40% DHA. After production of high DHA oil from the head of bonito or tuna by using a purification process that included removal of color, removal of odor, and removal of crystalline substance at $-20 \sim -40^{\circ}\text{C}$ (wintering), study of the application of high DHA oil has started to pick up its pace.

[0003]

With such background, several proposals have been offered to utilize these effects. For example, health food made from at least one kind of DHA extracted and isolated from marine animals and plants, its glycerides and their derivatives [Japanese Kokai Patent, SHO 57-169416(1982)]; a stabilized EPA-reinforced food that contains marine chlorella powder and is free of fishy odor [Japanese Patent, SHO 63-5064(1988)]; a powder of highly unsaturated acid-containing oil prepared by emulsifying the highly unsaturated aliphatic acid with a partially hydrolyzed milk protein such as casein to enhance its stability against oxidation and for easier handling, and its preparation method [Japanese Kokai Patent, HEI 2-305898(1990)]; an aliphatic transfusion fluid which has an improved nutritional balance and has anti-thrombotic activity, prepared by using plant oil and fish oil that contains EPA and/or its glycerides [Japanese Patent, HEI 3-49890(1991)]; preparation method of functional food prepared by adding lactic acid bacterial and/or yeasts to run fermentation in order to eliminate the unpleasant fish oil odor [Japanese Patent, HEI 3-72264(1991)]; and preparation method of EPA-reinforced food prepared by adding hydratable proteins to the purified fish oil or to the oil that contains more than 10% of EPA, to prepare water-in-oil type emulsion, and mixing this emulsion with food [Japanese Patent, HEI 5-989(1993)], and so on have been proposed.

[0004]

However, majority of the proposals described above have added DHA directly to the food or added DHA in the food as capsules or as a powder. There are some proposals that add and mix the emulsion to the food. In such case, those which have used milk proteins or hydrated proteins as the emulsifier have a problem of forming a precipitate when it is used in an acidic beverage. And, when, for example, an emulsion using lecithin was added to the beverage, such beverage had a problem because the lecithin itself has foreign flavor and foreign odor. Thus, development of a stable, odor-free DHA emulsified composition and application of such compound for beverage that includes acidic beverage, face numerous problems.

[0005]

And, a method of emulsifying oily substance in water or in polyvalent alcohol by using polyglycerin aliphatic acid esters [Japanese Kokai Patent, SHO 56-37040(1981)] and an emulsified composition for acidic beverage prepared by emulsifying an edible oily material such as natural essential oil, flavoring material, and animal and plant oils together with sucrose diacetate hexaisobutyrate, polyglycerin aliphatic acid esters having a HLB of 8 or higher, and polyvalent alcohols having water content of 50% or less [Japanese Patent, HEI 5-27376(1993)] have been proposed also. However, these proposals did not disclose DHA emulsified composition that is free of fishy odor.

[0006]

And, in all these proposals, there is no disclosure about the emulsified composition of purified oil that contains high DHA oil obtained by purifying the fats and oils in the eye socket of bonito and tuna, and/or the purified oil that contains more than 20% of DHA, and the beverage that contains such compound.

[0007]

[Problems to be solved by the invention]

Due to the focus on the functionalities of DHA, there are strong demand to develop a high DHA emulsified composition that is free of fishy odor and other unpleasant flavor and odor and will remain stable for a lengthy period of time, to develop acidic beverage containing such composition, and to apply it in various kinds of beverages.

[0008]

[Means to solve the problems]

As a result of an extensive investigation to solve the above-said problems, the present inventors have discovered that the emulsion prepared by using the fats and oils from the eye socket of bonito and tuna as the raw starting material, using the high DHA oil and/or the purified oil containing 20% or more DHA purified from such raw material as the oil material, emulsifying such oil material with polyglycerin aliphatic ester having a HLB of 10 or higher and polyvalent alcohols having a water content of 50% or less, and adjusting the specific gravity with SAIB, is free of unpleasant flavor and odor such as fishy odor and can remain stable for a lengthy period of time, and furthermore it was discovered that such composition remains very stable in the beverage that includes acidic beverage. Based on this discovery, the present inventors have finally perfected this invention.

[0009]

Thus, this invention can provide a high DHA emulsified composition which is prepared by adding and emulsifying the high DHA oil with polyglycerin aliphatic acid ester having a HLB of 10 or higher and polyvalent alcohols having a water content of 50% or less, and adjusting the specific gravity with SAIB, and can provide also the beverages that is added with such composition. This invention is explained comprehensively in the following.

[0010]

The high DHA oil (and fat) that can be used in this invention is the high DGA oil obtained by purifying the fats and oils from the eye socket in the head (okama) of bonito and tuna (in the past, these portion of the head of the fish was discarded). The fats and oils in the eye socket can be purified, for example, by heating the fats and oils taken from the eye socket area to separate the oil, decolorizing and deodorizing by treating with active carbon, and then removing the crystalline substances at -20°C - -40°C (wintering). DHA content in the fats and oils from the eye socket is about 20 - 30% with tuna and about 30 - 45% with bonito. And, the DHA content in the high DHA oil obtained by processing such fats and oils of the eye socket is about 30 - 40% and about 35 - 50%, respectively. Generally, the high DHA oil obtained by purifying the fats and oils from the eye socket of bonito and tuna contain about 25 - 45% (W/W) of DHA.

[0011]

And, fish oil having DHA content of higher than 20% or their mixture obtained by physical purification method such as distillation, fractional crystallization or chromatography using the materials other than the fats and oils in the eye socket area of bonito and tuna, such as the fish oil obtained together with fish carcass from bonito, tuna, sardine and mackerel; chemical purification method by which the fish oil is mixed with silver nitrate solution having a concentration of 60% or higher to separate it from other aliphatic acid by taking advantage of the bondability of DHA with silver; or purification method by which the DHA content in the triglycerides is increased by ester exchange reaction using a lipase, and so on may be used as the high DHA oil in the present invention. However, it is proper to use a high DHA oil that contains more than 20% (W/W), preferably more than 35%, of DHA, in the present invention.

[0012]

Polyglycerin aliphatic esters that can be utilized in this invention are the esters formed from aliphatic acid having 8 or more carbon atoms and polyglycerin having 3 or higher degree of polymerization. Examples are decaglycerin monoleate, decaglycerin monostearate, decaglycerin monopalmitate, decaglycerin monomyristate and so on, as long as its HLB is higher than about 10, preferably in about 12 - 14 range. If polyglycerin aliphatic acid esters having a HLB of less than 10 is used, it will be difficult to prepare an emulsion containing particles having an uniform particle size. And, if the emulsion is unstable and such emulsion must be added in the beverage, it tends to cause precipitation or separation of oil. The amount of polyglycerin aliphatic acid esters to use is normally about 0.05 weight part ~ about 0.5 weight part, preferably about 0.15 weight part ~ about 0.3 weight part, to 1 weight part of oily material.

[0013]

Examples of the polyvalent alcohols that can be utilized in this invention are sugars such as glycerin, propyleneglycol, sorbitol, maltitol, starch hydrolysate or reduced products, glucose, sucrose, maltose, or its mixture. The water content of these polyvalent alcohols is no higher than 50%, preferably 0 - 25%. If the water content is higher, the composition may lose its preservative property. The amount to use is normally from about 1 weight part to about 10 weight parts, preferably from about 1.5 weight part to about 5 weight parts, to 1 weight part of the oily material.

[0014]

The SAIB which is used to adjust the specific gravity in this invention is the SAIB that has a specific gravity of from about 1.13 to about 1.19, preferably from about 1.14 to about 1.15. While the amount of SAIB can be changed based on the specific gravity of the SAIB and the specific gravity of the desired emulsified composition, normally it is from about 0.2 weight part to about 0.8 weight part, preferably from about 0.4 weight part to about 0.6 weight part, to 1 weight part of the oily material.

[0015]

A preferred embodied example of the preparation method of the emulsified composition of this invention is illustrated below. First, the high DHA oil and SAIB are mixed and dissolved at room temperature ~ about 180°C, to form a homogeneously mixed oil. In this case, the mixing ratio of high DHA oil and SAIB can be selected to match the specific gravity of the beverage which is to be added with the composition of this invention after emulsification.

[0016]

One weight part of the thus-obtained mixed oil is mixed with about 2 - 50 weight parts (water content = about 5 - 10 weight %) of polyvalent alcohol solution that contains polyglycerin aliphatic acid ester, and they are emulsified by using a homomixer, colloidal mill or high pressure homogenizer, to obtain a fine, stabilized emulsion containing particles having a particle size of about 0.2 - 1 μ .

[0017]

If so desired, beside the polyglycerin aliphatic acid ester, the above-said polyvalent alcohol solution may be added with hydrophilic surface active agent such as sucrose aliphatic acid ester or sorbitan aliphatic acid ester, natural or synthetic gum such as gum Arabic, gum tragacanth, xantan gum or CMC, proteins such as gelatin or casein, and organic acid such as lactic acid, citric acid, malic acid, or tartaric acid to improve its preservability. On the other hand, if so desired, an oleophilic emulsifier such as glycerin aliphatic acid ester or sorbitan aliphatic acid ester may be added and mixed with the above-said high DHA oil.

[0018]

According to this invention, a health beverage that is expected to have physiological function, such as reduction of cholesterol, prevention of thrombosis, and improvement of memory or learning ability that can be attributed to a stable, odor-free DHA can

be obtained by adding, for example, about 0.02 ~ about 2 weight % of the composition acquired in the afore-said manner, to the beverage such as fruit juice, fermented beverage, carbonated drink and so on.

[0019]

This invention is explained further by way of the following examples.

[0020]

[Examples]

Example 1

Purified fish oil 100 g containing 35% DHA, lemon oil 20 g, SAIB 134 g and natural vitamin E 1 g were mixed and dissolved, to obtain a homogeneous mixture of oily material ($d_{20}^{20} = 1.03$). This mixture was added to a solution prepared by mixing and dissolving glycerin 615 g, decaglycerin monoleate (HLB = 12) 60 g, and water 135 g, and they were agitated to disperse. Then, this was emulsified in a T>K. Homomixer (manufactured by Tokushu Kika Kogyo K.K.) at 5,000 rpm for 10 minutes, to obtain a homogeneously dispersed composition having a particle size of about 0.3 ~ about 0.5 μ (Product No. 1 of this invention).

Comparative Example 1

Procedure and condition of the Example 1 were employed, except using sucrose stearic acid ester (HLB = 15) 60 g to replace the decaglycerin monoleate (HLB = 12), to obtain an emulsified composition (Product No. 1 for comparison).

[0021]

Example 2

After dissolving granular sugar 240 g, citric acid 8 g and vitamin C 0.5 g in an appropriate amount of water and adjusting the pH to 3.0 with sodium citrate, the volume was brought to 2 litres, to prepare a syrup for acid beverage. Emulsified composition (0.2 ml each) obtained in Example 1 and Comparative Example 1 was added to 200 ml each of this syrup, and it was filled in a bottle, and capped, and then it was sterilized at 85°C for 15 minutes, and cooled, to obtain a beverage.

[0022]

Example 3

Purified fish oil 100 g containing 25% DHA, limonene 20 g, SAIB 134 g, natural vitamin E 1 g, and rosemary extract 0.5 g were mixed and dissolved, to obtain a

homogeneous mixture of oily material ($d_{20}^{20} = 1.03$). After adding this mixture to a solution prepared by mixing and dissolving glycerin 630 g, decaglycerin monostearate (HLB = 12) 60 g and water 120 g and agitating to disperse, it was pre-emulsified in a T.K. Homomixer at 5,000 rpm for 5 minutes. This was emulsified in a two stage pressureized homogenizer (first stage = 200 kg/cm², second stage = 50 kg/cm²), and then it was emulsified again under the same condition, to obtain a homogeneously emulsified composition having a particle size of about 0.1 - 0.3 μ (Product No. 2 of this invention).

Comparative Example 2

Procedure and condition of Example 3 were repeated, except using purified soybean lecithin 20 g to replace decaglycerin monostearate (HLB = 12) 60 g, to obtain an emulsified composition (Product No. 2 for comparison).

[0023]

Example 4

After dissolving granular sugar 160 g and coffee extract (Bx = 20°) 150 g in an appropriate amount of water and adjusting the pH to 5.5, the volume was brought to 2 litres, to prepare a syrup for neutral beverage. Emulsified composition (0.2 ml each) obtained in Example 3 and Comparative Example 2 was added to this syrup (200 ml), and it was filled in a bottle and capped, and then sterilized at 85°C for 15 minutes, and then cooled, to obtain a beverage.

[0024]

Reference example 1

The beverage obtained in Example 2 was stored at room temperature for 3 months, and changes of the external temperature with time were compared. Results are presented in Table 1.

[0025]

[Table 1]

Table 1

	<u>Days stored</u>			
	<u>7 Days</u>	<u>14 Days</u>	<u>30 Days</u>	<u>90 Days</u>
Product No. 1 for comparison	++	++	+++	+++
Product No. 1 of this invention	-	-	-	-

Each symbol in the table has the following meaning.

[0026]

- : No neck ring was seen.

[0027]

\pm : minor neck ring was seen.

[0028]

+ : Neck ring was seen clearly.

[0029]

++ : Significant neck ring was seen.

[0030]

+++ : Neck ring was severe enough to form a layer.

[0031]

As clearly demonstrated by the results shown in Table 1, the Product No. 1 of this invention remained stable after 3 months, and phase separation such as precipitation, aggregation, or neck ring formation (oil has separated and floats like a ring on the surface of the fluid) was not observed, and thus had excellent emulsified state. In contrast, the Product No. 1 for comparison, showed significant neck ring formation in 1 week, and therefore it was in an unstable emulsified state.

[0032]

Reference Example 2

After placing the emulsified composition 20 g obtained in Example 1 in a 50 ml glass container and sealing the container tightly, it was shaken in a 35°C incubator (amplitude = 70 mm, number of strokes = 120/minute) for 5 hours. Then, size of the particles was examined by a microscope. Results are presented in Table 2.

[0033]

[Table 2]

Table 2 Stability of emulsified composition (examined by microscope)

	Particle size	
	<u>Immediately after preparation</u>	<u>After shaking</u>
Product No. 1 for comparison	0.3 - 3 μ	0.3 - 5 μ
Product No. 1 of this invention	0.3 - 0.5 μ	0.3 - 0.5 μ

As clearly demonstrated by the results shown in Table 2, particle size of the Product No. 1 of this invention immediately after its preparation was 0.3 - 0.5 μ , and thus the size of particles was uniform. In contrast, particle size of the Product No. 1 for comparison immediately after its preparation was 0.3 - 3 μ , and thus there was variation in particle size. In addition, the particle size after shaking was 0.3 - 5 μ , and therefore variation tends to become greater as the particles aggregate. Thus, the emulsion was in an unstable state.

[0034]

Reference Example 3

Beverage obtained in Example 4 was stored at room temperature and at 40°C for 14 days, and change of flavor with time was examined organoleptically. Results are presented in Table 3.

[0035]

[Table 3]

Table 3 Change of flavor with time (organoleptic evaluation)

	Storage period (days)			
	<u>When prepared</u>	<u>3 Days</u>	<u>7 Days</u>	<u>14 Days</u>
Product No. 2 for comparison (R. T.)	\pm	+	+	+++
Product No. 2 for comparison (40°C)	\pm	+	++	+++
Product No. 2 of this invention (R. T.)	-	-	-	-
Product No. 2 of this invention (40°C)	-	-	-	\pm

Each symbol in the table has the following meaning.

[0036]

- : No odor nor unpleasant flavor was noted.

[0037]

\pm : Odor was noted but very slightly.

[0038]

+ : Slightly unpleasant odor and flavor were noted.

[0039]

++ : Substantially unpleasant odor and flavor, and fishy odor were noted.

[0040]

+++ : Extremely unpleasant odor and flavor and fishy odor were noted.

[0041]

As clearly demonstrated by the results in Table 3, even though the Product No. 2 of this invention showed very little odor after storing at 40°C for 14 days, but such odor was not detected when the sample was stored at room temperature. In contrast, the Product No. 2 for comparison gave abnormal flavor due to lecithin after storage at room temperature and 40°C, and also after its preparation, and the unpleasant flavor and odor increased with time. Meantime, fishy odor was detected also.

[0042]

[Effect of invention]

According to this invention, it is possible to prepare a stable, high DHA oil emulsified composition which is free of unpleasant flavor and odor and free of fishy odor, and also to prepare a beverage containing such composition. Thus, this invention is extremely useful as a health food, beverage and other areas.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-115901

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 2 3 D 9/007				
A 2 3 L 1/30	A			
2/52				

A 2 3 D 9/ 00 5 1 4

5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-291458
(22) 出願日	平成5年(1993)10月28日

(71) 出願人	593212231
	株式会社富士ビバレッジ
	神奈川県海老名市上河内33番地
(71) 出願人	392030380
	株式会社神奈川化学研究所
	東京都千代田区丸の内一丁目11番1号
(71) 出願人	000214537
	長谷川香料株式会社
	東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号
(72) 発明者	矢澤 一良
	神奈川県相模原市韮野森571
(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドコサヘキサエン酸高含有乳化組成物及び飲料

(57) 【要約】

【構成】 DHA高含有油脂を、シュークロース・ジアセテート・ヘキサイソブチレート、HLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステル類及び含水率50%以下の多価アルコール類とともに乳化することにより、DHA高含有油脂乳化組成物及び飲料を製造する。

【効果】 異味異臭および魚臭の無い安定で健康食品として有用なDHA高含有乳化組成物及び飲料が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) ドコサヘキサエン酸高含有油脂、
(2) シュークロス・ジアセテート・ヘキサソブチレート(SAIB)、(3) HLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステル類、及び(4) 含水率50%以下の多価アルコール類、からなることを特徴とするドコサヘキサエン酸高含有乳化組成物。

【請求項2】(1) ドコサヘキサエン酸高含有油脂、
(2) シュークロス・ジアセテート・ヘキサソブチレート(SAIB)、(3) HLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステル類、及び(4) 含水率50%以下の多価アルコール類、からなるドコサヘキサエン酸高含有乳化組成物が配合されていることを特徴とする飲料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ドコサヘキサエン酸(以下DHAと略す)を含有してなる長期間安定な異味、異臭の少ない乳化組成物及びこれを配合してなる飲料に関し、さらに詳しくは、(1) ドコサヘキサエン酸高含有油脂、(2) シュークロス・ジアセテート・ヘキサソブチレート(SAIB)、(3) HLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステル類、及び(4) 含水率50%以下の多価アルコール類、からなることを特徴とするDHA高含有乳化組成物及びこれを配合してなる飲料に関する。

【0002】

【従来の技術】DHAは、エイコサペンタエン酸(以下EPAと略す)と共に魚油中に多く含まれる高度不飽和脂肪酸である。DHA、EPAは脂肪酸のメチル基(中性末端)側から数えて、3番目の炭素原子から2重結合が始まる ω -3脂肪酸と呼ばれ、天然にはこのほか ω -6、 ω -9脂肪酸も存在している。 ω -3脂肪酸はその生理機能が注目され多くの研究が進められている。 ω -3脂肪酸はコレステロール低下、血栓予防、制ガン作用などの生理機能が指摘されている。また最近の研究では、DHAの記憶力・学習能力の向上、幼児の脳の発達など他の ω -3脂肪酸にはない生理機能が指摘されている。EPAに比べ有効な精製法の開発が遅れており、従来ほとんどが廃棄されていたカツオ、マグロの頭部(カマ)に存在する眼窩脂肪に30~40%のDHAが含まれていることが発見され、これを原料とし、脱色・脱臭、-20~-40℃での結晶物除去(ウィンタリング)等の精製工程を経て得られるDHA高含有油脂の生産が開始されてから、その応用検討が活発に行われるようになった。

【0003】このような背景の下に、これらの効果を利用するいくつかの提案がなされている。例えば、水産動植物から抽出・分離したDHAまたはそのグリセライドおよびこれらの誘導体のうち少なくとも一種以上からな

る健康食品(特開昭57-169416号公報)、海産クロレラ粉末を含有した魚臭の無いEPAの安定なEPA強化食品(特公昭63-5064号公報)、取り扱い易さを増し酸化に対する安定性を強めるために、高度不飽和脂肪酸にカゼインなど乳蛋白質の部分分解物を用いて乳化した高度不飽和脂肪酸含有油脂の粉末とその製造法(特開平2-305898号公報)、植物油とEPA及び/又はそのグリセライドを含有する魚油を併用した抗血栓性を有し栄養バランスを改善した脂肪輸液(特公平3-49890号公報)、不快な魚油臭を改善するために乳酸菌又は/および酵母を添加して発酵した機能性食品の製造法(特公平3-72264号公報)、精製魚油又はこれを主とするEPA10%以上含む油脂に水和性蛋白質を添加し、水中油型乳化物を製造すること、およびこれを食品に混合してなるEPA強化食品の製造法(特公平5-989号公報)などが提案されている。

【0004】しかしながら、上記提案の多くはDHAをそのままあるいはカプセル、粉末の形態で食品に添加し摂取するものである。乳化物として食品に添加混合して摂取する提案も見られるが、乳化剤として乳蛋白、水和性蛋白質を用いたものは酸性飲料では沈殿を生じる問題があり、また、例えばレシチンを用いた乳化物を飲料に添加した場合はレシチン自身に異味異臭があるという欠点があり、長期間安定で異味異臭のないDHA乳化組成物の開発ならびに該化合物を酸性飲料を含めた飲料に応用するには解決すべき多くの課題がある。

【0005】さらに別の提案として、ポリグリセリン脂肪酸エステルを用いて油性物質を水や多価アルコール中に乳化する方法(特開昭56-37040号公報)、天然精油、着香料、動植物油脂などの可食性油性材料をシュークロス・ジアセテート・ヘキサソブチレート、HLB8以上のポリグリセリン脂肪酸エステル類、含水率50%以下の多価アルコール類とともに乳化することにより得られる酸性飲料用乳化組成物(特公平5-27376号公報)の提案があるが、魚臭のないDHA乳化組成物については何ら開示も示唆もされていない。

【0006】更に、これらすべての提案において、カツオ、マグロの眼窩脂肪を精製して得られるDHA高含有油脂及び/又はDHAを20%以上含有する精製油脂の乳化組成物ならびに該化合物を含有する飲料についてはなんら開示されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】DHAの各種機能性に注目して、魚臭その他の異味異臭が無く、長期間安定なDHA高含有乳化組成物の開発および該組成物の酸性飲料をはじめ、各種の飲料への応用開発が強く要求されている。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは上記のごとき多くの欠点を解決するために鋭意研究を行っ

た。その結果、カツオ、マグロの眼窩脂肪を原料とし高度に精製されたDHA高含有油脂及び／又はDHAを20%以上含有する精製油脂を油脂材料として用い、HLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステル、含水率50%以下の多価アルコール類を添加して乳化を行い、さらにSAIBで比重を調整した乳化物は、魚臭等の異味異臭が無く長期間安定であり、さらには酸性飲料を含め飲料中で非常に安定であるという事実を見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】かくして、本発明によれば、DHA高含有油脂をHLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステルと含水率50%以下の多価アルコール類を添加して乳化を行い、SAIBで比重を調整することにより得られるDHA高含有乳化組成物及びこれを配合してなる飲料が提供される。以下、本発明について更に詳細に述べる。

【0010】本発明において使用されるDHA高含有油脂としてはこれまで大部分廃棄されるか飼料などに利用されるのみであったカツオ、マグロの頭部(カマ)に存在する眼窩脂肪を精製して得られるDHA高含有油脂を例示することができる。該眼窩脂肪の精製方法としては、例えば、摘出した眼窩脂肪を加熱し、油分を分離したものを、活性炭処理により脱色・脱臭し、-20~-40℃で結晶物を除去すること(ウィンタリング)等の工程を経て行うことができる。眼窩脂肪のDHA含量は、マグロでは約20~約30%、カツオでは約30~約45%であり、これを処理して得られるDHA高含有油脂はそれぞれ約30~約40%、約35~約50%までDHA含量が高められる。一般にカツオ、マグロの眼窩脂肪を精製して得られるDHA高含有油脂は約25~約40%(W/W)のDHAを含有する。

【0011】さらにカツオ、マグロの眼窩脂肪以外の原料、例えば、カツオ、マグロ、イワシ、サバなどの魚から魚かすと共に得られる魚油を原料として、蒸留、分別結晶、クロマトグラフィーなどの物理的な分離手段による精製法；該魚油を濃度60%以上の硝酸銀溶液と混合し、DHAの銀との結合性を利用して他の脂肪酸と区別するなどの化学的手段による精製法；リパーゼによるエステル交換反応によりトリグリセリド中のDHA含量を高める方法等によりDHA含量を20%以上に高めた魚油およびこれらの任意の混合物等もまた、本発明におけるDHA高含有油脂として使用することができる。しかして、本発明において使用するDHA高含有油脂はDHA含量を約20%(W/W)以上、好ましくは約35%以上含有するものが好適である。

【0012】本発明で利用することのできるポリグリセリン脂肪酸エステル類としては、例えば、平均重合度3以上のポリグリセリンと炭素数8以上の脂肪酸とのエステル、例えば、デカグリセリンモノオレート、デカグリセリンモノステアレート、デカグリセリンモノパルミテート、デカグリセリンモノミリステートなどで、か

つ、HLBが約10以上、好ましくは約12~約14の範囲内のものを挙げるができる。HLB10以下のポリグリセリン脂肪酸エステルを用いた場合には、均一で粒子径の小さな乳化粒子を調製することが困難であり、また乳化物が不安定で飲料に添加する場合、沈殿、油分離などの分離現象を起こす傾向が強い。ポリグリセリン脂肪酸エステル類の使用量は、一般に、油脂材料1重量部に対し約0.05重量部~約0.5重量部、好ましくは約0.15重量部~約0.3重量部の範囲内を例示することができる。

【0013】本発明で利用することのできる多価アルコール類としては、例えば、グリセリン、プロピレングリコール、ソルビトール、マルチトール、澱粉分解還元物、グルコース、ショ糖、マルトースなどの糖類及びこれらの二種以上の混合物を例示することができる。これらの多価アルコール類は含水率50%以下、特に約0~25%であることが好ましく、これ以上の場合には防腐性が失われる欠点がある。その使用量は、通常、油脂材料1重量部に対し約1重量部~約10重量部、特に約1.5重量部~約5重量部の範囲内が好適である。

【0014】本発明において比重調節のために利用することのできるSAIBとしては、例えば、その比重が約1.13~約1.19の範囲、好ましくは約1.14~約1.15の範囲のSAIBを例示することができる。その使用量は用いるSAIBの比重、乳化組成物に望まれる比重に応じて変えることができるが、一般には、油脂材料1重量部に対し約0.2重量部~約0.8重量部、好ましくは約0.4重量部~約0.6重量部の範囲内を例示することができる。

【0015】本発明の乳化組成物の調製法の好ましい実施態様を例示すれば、まず前記した如きDHA高含有油脂とSAIBを混合し、例えば室温ないし約180℃の温度で溶解して均一な混合油とする。その際のDHA高含有油脂とSAIBの混合割合は、乳化後の組成物を添加しようとする飲料の比重に合致するように選択することができる。

【0016】かくして得られる混合油1重量部を、例えば、ポリグリセリン脂肪酸エステルを混合溶解した多価アルコール溶液約2~約50重量部(水分含有量約0.5~約10重量%)と混合し、ホモミキサー、コロイドミル、高圧ホモジナイザー等を用いて乳化処理することにより、粒子径約0.2~約1μmの極めて微細で安定性の優れた乳化液を得ることができる。

【0017】所望により上記の多価アルコール溶液には、ポリグリセリン脂肪酸エステルに加えて、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどの親水性界面活性剤；アラビアガム、トラガントガム、キサンタンガム、CMCなどの天然及び合成糊料；ゼラチン、カゼインなどの蛋白質；更には、保存性を向上させる目的で乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などの有機酸を添

10

20

30

40

50

5.

加することもできる。また一方、前記DHA高含有油脂には所望により予め、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルの如き親油性の乳化剤を添加混合することもできる。

【0018】本発明によれば、上記の如くして得られる組成物を、飲料、例えば果汁飲料、醗酵乳飲料、発泡性清涼飲料などに、例えば約0.02～約2重量%配合することによって、長期間安定で異味異臭のないDHAに由来するコレステロール低下、血栓予防、記憶力・学習能力の向上などの生理機能が期待できる健康飲料が得られる。

【0019】次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【0020】

【実施例】

実施例1

35%DHA含有精製魚油100g、レモン油20g、SAIB134g及び天然ビタミンE1gを混合溶解して均一な油性材料混合物(d₂₀²⁰1.03)を得た。この混合物をグリセリン615g、デカグリセリンモノオレート(HLB12)60g及び水135gを混合溶解した溶液に加えて予備攪拌して分散させた後、T.K.ホモミキサー(特殊機化工業製)を用い5000rpmにて10分間乳化し、粒子径約0.3～約0.5μmの均一な乳化組成物を得た(本発明品No.1)。

比較例1

実施例1においてデカグリセリンモノオレート(HLB12)60gにかえて、ショ糖脂肪酸ステアリン酸エステル(HLB15)60gを使用するほかは実施例1と同じ条件によって乳化物を得た(比較品No.1)。

【0021】実施例2

グラニュー糖240g、クエン酸8g及びビタミンC0.5gを適量の水に溶解し、クエン酸ナトリウムを用いてpH3.0に調整した後、全体を2リットルとして酸性飲料用シロップを調製した。このシロップ各200*

6

*mlに実施例1及び比較例1で得られた乳化物をそれぞれ0.2mlを添加し、ビンに充填後打栓し、85℃にて15分間殺菌後冷却し、飲料を得た。

【0022】実施例3

25%DHA含有精製魚油100g、リモネン20g、SAIB134g、天然ビタミンE1g及びローズマリー抽出物0.5gを混合溶解して、均一な油性材料混合物(d₂₀²⁰1.03)を得た。この混合物をグリセリン630g、デカグリセリンモノステアレート(HLB12)60g及び水120gを混合溶解した溶液に加えて予備攪拌して分散させた後、T.K.ホモミキサーを用い5000rpmにて5分間予備乳化する。これを二段式の圧力式ホモジナイザーで一段目200kg/cm²、二段目50kg/cm²の条件で乳化し、更にもう一回くりかえし乳化して、粒子径約0.1～約0.3μmの均一な乳化組成物を得た(本発明品No.2)

比較例2

実施例3において、デカグリセリンモノステアレート(HLB12)60gにかえて精製大豆レシチン20gを使用するほかは実施例3と同じ条件によって乳化物を得た(比較品No.2)。

【0023】実施例4

グラニュー糖160g及びコーヒー抽出物(Bx.20°)150gを適量の水に溶解し、pH5.5に調整した後全体を2リットルとして中性飲料用シロップを調製した。このシロップ各200mlに実施例3及び比較例2で得られた乳化物をそれぞれ0.2mlを添加し、ビンに充填後打栓し、85℃にて15分間殺菌後冷却し、飲料を得た。

【0024】参考例1

実施例2で得られた飲料を室温で3ヶ月間静置保存し、外観の経時変化を比較した。その結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

表1

保存日数

	7日	14日	30日	90日
比較品No.1	++	++	+++	+++
本発明品No.1	-	-	-	-

但し、表中の各記号は下記の意味を有する。

【0026】- ネックリングの発生は認められない。

【0027】± ネックリングを僅かに認める。

【0028】+ 明瞭なネックリングを認める。

【0029】++ 著しいネックリングを認める。

【0030】+++ ネックリングが層状となるほど激しくなる。

【0031】表1の結果から明らかとなり、本発明品No.1は3ヶ月後においても全く安定で沈殿、凝集、ネッ※50

※クリング(油分が分離して液面にリング状に浮遊する現象)などの相分離がなく良好な乳化状態を保持したのに対し、比較品No.1は1週間で著しいネックリングを発生し乳化状態は不安定であった。

【0032】参考例2

実施例1で得られた乳化組成物20gを50mlガラス容器に入れ密栓後、35℃恒温器内に振幅70mm、振盪回数120/分で5時間振盪後、顕微鏡により粒子の大きさを観察した。その結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

表2：乳化組成物の安定性（顕微鏡観察）

	調製直後の粒子径	振盪後の粒子径
比較品No. 1	0.3~3 μ	0.3~5 μ
本発明品No. 1	0.3~0.5 μ	0.3~0.5 μ

表2の結果に示すとおり、本発明品No. 1は調製直後の粒子径は0.3~0.5 μ の範囲であり粒子の大きさは均一であった。また振盪後も粒子径の変化はなく安定であった。一方、比較品No. 1は調製直後の粒子径は0.3~3 μ の範囲であり、粒子の大きさにバラツキが見られた。また振盪後の粒子径も0.3~5 μ と粒子の凝集によりバラツキはさらに大きくなる傾向が見られるなど乳化状態は不*

* 安定であった。

【0034】参考例3

実施例4で得られた飲料を室温および40℃で14日間保存し、風味の経時変化を官能的に観察した。その結果を表3に示す。

【0035】

【表3】

表3：風味の経時変化（官能評価）

	保存日数			
	調製時	3日	7日	14日
比較品No. 2（室温保存）	±	+	+	++
比較品No. 2（40℃保存）	±	+	++	+++
本発明品No. 2（室温保存）	-	-	-	-
本発明品No. 2（40℃保存）	-	-	-	±

但し、表中の各記号は下記の意味を有する。

【0036】- 異味異臭は認められない。

【0037】± 異味異臭が僅かに認められる。

【0038】+ やや不快な異味異臭が認められる。

【0039】++ かなり不快な異味異臭および魚臭が認められる。

【0040】+++ 著しく不快な異味異臭および魚臭が認められる。

【0041】表3の結果から明らかな通り、本発明品No. 2は14日後において40℃保存では異味異臭が僅かに ※30

20※認められたものの、室温保存では全く異味異臭は認められなかった。一方、比較品No. 2は室温保存、40℃保存のいずれの場合も調製時においてもレシチンに由来する異味が僅かに認められ、その後経時的に異味異臭が強くなり魚臭の生成も見られた。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、異味異臭および魚臭の無い、安定なDHA高含有油脂乳化組成物及び飲料の製造が可能となり、健康食品、飲料等、広い分野への用途が開けるなど極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 2 3 L 2/00

F

(72) 発明者 中村 哲也

神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社川崎研究所内